

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

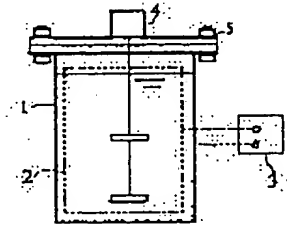
(11)Publication number : 09-215982
(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl. C02F 1/74
C02F 1/74
C02F 1/461

(21)Application number : 08-045629 (71)Applicant : EBARA CORP
(22)Date of filing : 08.02.1996 (72)Inventor : SO KEISEN
SERIKAWA ROBERUTO MASAHIRO

(54) SEWAGE TREATMENT METHOD AND APPARATUS

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the formation of scale for a long time in the treatment of sewage even if hard water is treated.
SOLUTION: In this wet oxidizing treatment method of sewage adding an oxidizing agent to sewage at a high temp. under a high pressure to oxidize and decompose an org. pollutant in sewage, the oxidizing treatment is performed by using a metal reactor 1 and the inner wall of the reactor 1 is set to an anode and a cathode 2 is provided in opposed relation to the anode to apply DC voltage across the anode and the cathode so that an electrolytic current becomes constant. In this method, when the applied voltage rises to a predetermined set value, it is pref. to apply inverse voltage across both electrodes for a definite time in the same electrolytic current and the reactor 1 is pref. cylindrical and the cathode is pref. composed a mesh cylindrical electrode.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

Translation

Japanese Patent Publication (KOKAI) 9-215982

Date of Laid Open (KOKAI): August 19, 1997

Japanese Patent Application 45629/96

Application Date: February 8, 1996

Applicant: Ebara Corporation

Inventors: Qingquan Su and Robert Masahiro Serikawa

[Title of the Invention]

Sewage Treatment Method And Apparatus

[Claims]

[Claim 1] A method of wet oxidative treatment of a sewage by effecting oxidative decomposition of organic polluting materials in the sewage at a high temperature under pressure by addition of an oxidizing agent which comprises conducting the oxidative treatment with the use of a metallic reactor, using the inner wall of the reactor as the cathode and providing a cathode so as to face the anode to apply a direct current voltage between the cathode and the anode so as to render the electrolytic current constant.

[Claim 2] A method of the treatment of a sewage of claim 1, wherein an inverse voltage is applied between both electrodes for a specified period of time in the same electrolytic current when the applied voltage has risen to a specified set value.

[Claim 3] A sewage treatment apparatus by effecting wet oxidative decomposition of a sewage at a high temperature under pressure with addition of an oxidizing agent comprises using a cylindrical metallic reactor, providing a meshed cylindrical electrode so as to face the inner wall of the reactor to connect a direct current power source to the reactor and the cylindrical electrode.

[Claim 4] A sewage treatment apparatus of claim 3, wherein the

metallic reactor is made of metallic titanium or has an inner wall lined with metallic titanium or plated with platinum.

[Claim 5] A sewage treatment apparatus of claim 3 or claim 4, wherein the cylindrical electrode is the one obtained by plating a metallic titanium substrate with platinum.

[Detailed Explanation of the Invention]

[Technical Field to Which the Invention Belongs]

The present invention relates to a sewage treatment, and particularly it relates to a wet oxidative treatment method and an apparatus which subject a sewage containing organic polluting substances to oxidative decomposition in a high-pressure reactor.

[Prior Art]

Heretofore, it is known that in treating an organic sewage, particularly a sewage and an activated sludge which contain a biologically-hard-to-decompose chemical oxygen demand (COD), a wet oxidative treatment method comprises subjecting organic polluting substances in the sewage to oxidative decomposition by excess addition of an oxidizing agent such as oxygen and hydrogen peroxide in a high-pressure reactor at a high temperature under high pressure in the presence of a powder oxidizing catalyst, but in the case of high hardness water to be treated, when the treatment is conducted at a temperature range of 120°C or higher according to the conventional wet oxidation method, hard components such as calcium in the water to be treated will be supersaturated and deposited on the inner wall of the reactor to form a so-called "scale". When the scale as such is allowed to grow, such a problem is caused that the effective volume of the reactor will be decreased and the treatment soon ceases to function or the like and also the removal of once formed scales will be extremely difficult.

[Problem to Be Solved by the Invention]

The present invention has an object to provide a sewage treatment method and an apparatus capable of solving the problems of the above described conventional technique and preventing formation of scales for a long period of time even in the case of the treatment of high hardness water to be treated.

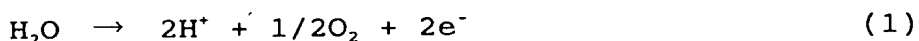
[Means to Solve the Problem]

In order to solve the above described problem, according to the present invention, in the wet oxidative treatment of a sewage by effecting oxidative decomposition of organic polluting substances in the sewage at a high temperature under pressure by addition of an oxidizing agent, the wet oxidative treatment is conducted with the use of a metallic reactor, and the inner wall of the reactor is used as the anode and a cathode is provided so as to face the anode to apply a direct current voltage between the cathode and the anode so as to render the electrolytic current constant. In this treatment method, when the applied voltage has once risen to a specified set value, an inverse voltage may only be suitably applied between both electrodes for a specified period of time in the same electrolytic current. Further, in the present invention, in the wet oxidative treatment equipment of a sewage which effects oxidative decomposition by adding an oxidizing agent at a high temperature under pressure, a cylindrical metallic reactor is used and a meshed cylindrical electrode is provided so as to face the inner wall of the reactor and a direct current power source is connected to the above described reactor and cylindrical electrode.

In the above described treatment apparatus, the metallic reactor is preferably made of metallic titanium or the inner wall of the reactor is preferably be lined with metallic titanium or plated with platinum. Further, the above described cylindrical

electrode is preferably the one obtained by plating a metallic titanium substrate with platinum. With shorter distances between the inner wall and the anode, namely, with shorter inter-electrode distances, the voltage is more reduced but there is a fear of clogging due to suspended solids, and thus, the inter-electrode distance is preferably about 3 to 10 mm. Thus, the present invention is to use the inner wall as the anode to constantly apply a specified anode current to the anode with the use of a constant-current power source to prevent formation of scales. Namely, in the wet oxidative treatment method of adding an oxidizing agent to organic polluting substances in a sewage to effect oxidative decomposition at a high temperature under high pressure, the inner wall of a cylindrical metallic reactor is used as the anode and a meshed cylindrical cathode is provided so as to face the anode, and a direct current voltage is applied between the cathode and the anode so as to render the electrolytic current constant to prevent formation of scales. [Mode of Working the Invention]

The present invention will now be explained in detail below. When a constant anode current is applied to the inner wall of the reactor with the use of a constant-current, by the following anode decomposition reaction (1),



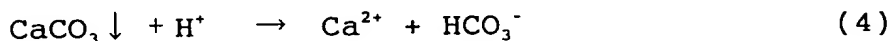
a hydrogen ion is formed, and accordingly a thin liquid film in contact with the inner wall of a reactor, that is, the acidity of the liquid boundary film can be maintained higher than that of the inner liquid to be treated. On the other hand, it is thought that the mechanism of forming a scale to be induced from a rise in the temperature of the liquid to be treated is mainly caused by the lowering in the solubility of calcium carbonate with the rise in temperature, and the deposition reaction is as the following (2).



However, in the liquid boundary film having high acidity, the following bicarbonate ion-forming reaction (3)



proceeds and as a result, the deposition of calcium carbonate by the reaction (2) at the inner wall of the reactor is inhibited. Furthermore, the calcium carbonate once deposited on the above described inner wall is dissolved and removed by the following reaction (4).



Further, in addition to the dissolving action by the reaction (4), the scale release action by an oxygen gas generated by the reaction (1) is effective. However, it is difficult to avoid deposition of scales on the surface of the cathode of the present invention. Then, the electric resistance of the cathode surface rises with the scale deposition on the cathode surface, and in order to maintain a constant electrolytic current (anode current), the applied voltage of the output voltage of a constant-current power source will be raised.

In the present invention, when the applied voltage has risen to a specified set value, an inverse voltage is to be applied between both electrodes for a specified period of time in the same electrolytic current. By this inverse voltage, the scales formed in the cathode surface are dissolved, released and removed by the above described reactions (1) and (4). Then, with the passage of a specified period of time of the inverse voltage application, application of the positive voltage is started again. The electrolytic current may be at least 0.1 mA per cm² of the inner wall area of a reactor, namely at least 1mA/cm² as the electrolytic current density, preferably 0.5 to 5 1mA/cm². The electrolytic

energy to be consumed by the present invention is mostly converted into heat energy which is effectively utilized to heat the liquid to be treated or maintain the temperature of the liquid to be treated without increasing any running expense. From the standpoint of electrical conductivity and corrosion resistance, the material of the inner wall of a reactor is suitably the one obtained by plating a stainless steel substrate with platinum or metallic titanium or the one obtained by plating a metallic titanium substrate with platinum.

The meshed cylindrical electrode to be mounted on the inside of the reactor is preferably made of metallic titanium or the one obtained by plating a metallic titanium substrate with platinum or by plating a stainless steel with platinum. The treatment of an aqueous solution under subcritical conditions or supercritical conditions is, needless to say, in the scope of the claim of the present invention. The present invention will now be explained with reference to the drawing. Fig. 1 is a view of the entire constitution of the treatment apparatus of the present invention. In Fig. 1, numeral 1 is a cylindrical metallic reactor, and a meshed cylindrical electrode 2 is provided so as to face the reactor 1, and the reactor 1 and the cylindrical electrode 2 are connected to a constant-current power source 3, and a constant current is applied during the oxidative treatment. Further, numeral 4 is a stirrer and numeral 5 is a cover.

[Example]

The present invention will be concretely explained by using an example.

Example 1

The apparatus used in the experiment is the one shown in Fig.

1. The autoclave of the reaction vessel used in the experiment was

cylindrical and had an inner volume of 300 mL and the material was platinum-plated titanium. The electrode installed as the cathode was of a cylindrical mesh shape and the material was platinum-plated titanium. The distance between the reaction vessel and the cathode was 4 mm. As the water to be treated, tap water having been added with calcium chloride and sodium bicarbonate so as to render the calcium hardness 250 mg/L and the total alkalinity 200 mg/L was used. The water to be treated was placed in an amount of 250 mL in the reaction vessel to raise the temperature and, at the same, to start a constant-current electrolysis with a current of 150 A (2 mA/cm^2 as the anode density). The reaction vessel was heated at a constant heat-up rate and maintained at 200°C for 40 minutes. The change in voltage and the conversion of electrolytic polarity during this period of time are set forth in Table 1 below.

Table 1

Time (min)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Voltage (V)	Electrolytic Polarity
0	20	4.2	Positive
10	50	4.3	Positive
20	80	4.6	Positive
30	110	5.3	Positive
40	140	5.9	Positive
50	170	6.3	Positive
60	200	6.5	Positive \rightarrow Inverse
70	200	4.3	Inverse
80	200	4.6	Inverse \rightarrow Positive
90	200	4.1	Positive
200	200	4.3	Positive

After passage of 100 minutes, the electrolysis was stopped and the autoclave was cooled. Then, the reaction vessel and the cathode were taken out and the surface state was observed but no deposition of sales was found. On the other hand, an experiment was conducted under the same conditions as in the above described experiment except that the electrolysis was not conducted for

comparison. After the experiment, when the reaction vessel and the cathode were taken out to observe the state of the surfaces, scales were attached to both.

[Effect of the Invention]

In the present invention, the problem of formation of scales on the inner surface of a reaction vessel in the wet oxidative treatment can be solved with the use of the above described simple method and equipment.

[Brief Explanation of the Drawings]

Figure 1 is a view of the entire constitution of the treatment apparatus of the present invention.

[Explanation of Numerical References]

1: a reaction vessel, 2: a cylindrical meshed cathode, 3: a constant-current power source, 4: a stirrer, 5: a cover.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-215982

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/74	1 0 1		C 0 2 F 1/74	1 0 1
	Z A B			Z A B
1/461			1/46	1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-45629

(22) 出願日 平成8年(1996)2月8日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 蘇 慶泉

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 芹川 ロベルト 正浩

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

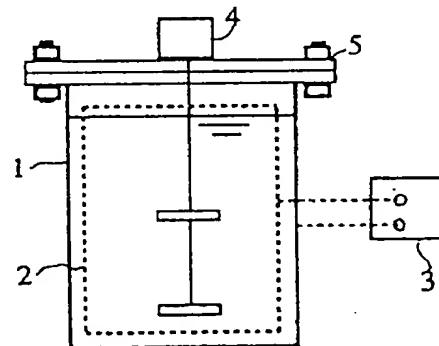
(74) 代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 汚水の処理方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 硬度の高い被処理水を処理しても、長時間スケールの生成を防止できる汚水の処理方法及び装置を提供する。

【解決手段】 汚水中の有機性汚濁質を、高温加圧下で酸化剤を加えて酸化分解する汚水の湿式酸化処理方法において、該酸化処理を金属製反応器1を用いて行い、該反応器の内壁を陽極とし、該陽極と向かい合うように陰極2を設けて陰陽極の間に電解電流が一定となるように直流電圧3を印加することとしたものであり、該方法において、印加電圧が所定の設定値に上昇したら、同一の電解電流において両電極間に逆の電圧を一定時間印加するのがよく、また、前記反応器は円筒状のものがよく、陰極はメッシュ状の円筒電極とするのがよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 汚水中の有機性汚濁質を、高温加圧下で酸化剤を加えて酸化分解する汚水の湿式酸化処理方法において、該酸化処理を金属製反応器を用いて行い、該反応器の内壁を陽極とし該陽極と向かい合うように陰極を設けて陰陽極の間に電解電流が一定となるように直流電圧を印加することを特徴とする汚水の処理方法。

【請求項2】 請求項1記載の処理方法において、印加電圧が所定の設定値に上昇したら、同一の電解電流において両電極間に逆の電圧を一定時間印加することを特徴とする汚水の処理方法。

【請求項3】 高温加圧下で酸化剤を加えて酸化分解する汚水の湿式酸化処理装置において、円筒状の金属製反応器を用いて、該反応器の内壁と向かい合うようにメッシュ状の円筒電極を設け、直流電源を前記反応器と円筒電極に接続したことを特徴とする汚水の処理装置。

【請求項4】 前記金属製反応器は、金属チタン製であるか又は該内壁に金属チタンを内貼りしたものであるか、又は該内壁に白金をメッキしたものであることを特徴とする請求項3記載の汚水の処理装置。

【請求項5】 前記円筒電極は、金属チタンの基材に白金をメッキしたものであることを特徴とする請求項3又は4記載の汚水の処理装置。

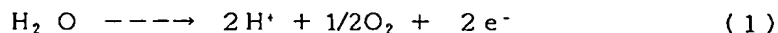
【発明の詳細な説明】

【0001】

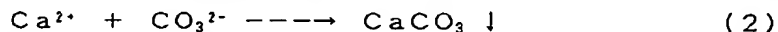
【発明の属する技術分野】本発明は、汚水の処理に係り、特に、有機性汚濁質を含む汚水を高圧反応器で酸化分解する湿式酸化処理方法と装置に関する。

【0002】

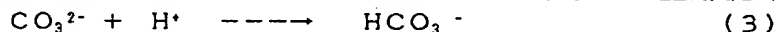
【従来の技術】従来、有機性汚水、特に生物難分解性COD（化学的酸素要求量）含有汚水や活性汚泥の処理において、高圧反応器にて高温、高圧及び粉末状酸化触媒添加の条件下で、酸素や過酸化水素などの酸化剤を過剰に加えて、汚水中の有機性汚濁質を酸化分解する湿式酸化法は公知である。しかし、従来の湿式酸化法は、硬度が高い被処理水の場合には、120℃以上の温度範囲において処理を行うと、被処理水中のカルシウム等の硬度成分が過飽和となって反応器の内壁に析出し、いわゆるスケールが生成する。該スケールをそのまま成長させると反応器の有効容積が減少し、やがて処理が機能できなくなる等の問題があり、また、一旦生成したスケールを除去するのが極めて難しい。



によって水素イオンが生成するので、反応器内壁に接する液の薄膜、即ち液境界膜の酸性度を内部の被処理水に比べて高く維持することができる。一方、被処理水の温



【0007】ところが、酸性度が高い液境界膜において



が進行し、その結果、反応器内壁における反応(2)に

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、硬度の高い被処理水を処理しても、長期間スケールの生成を防止できる汚水の処理方法と装置を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、汚水中の有機性汚濁質を、高温加圧下で酸化剤を加えて酸化分解する汚水の湿式酸化処理方法において、該酸化処理を金属製反応器を用いて行い、該反応器の内壁を陽極とし、該陽極と向かい合うように陰極を設けて陰陽極の間に電解電流が一定となるように直流電圧を印加することとしたものである。前記処理方法において、印加電圧が所定の設定値に上昇したら、同一の電解電流において両電極間に逆の電圧を一定時間印加するのがよい。また、本発明では、高温加圧下で酸化剤を加えて酸化分解する汚水の湿式酸化処理装置において、円筒状の金属製反応器を用いて、該反応器の内壁と向かい合うようにメッシュ状の円筒電極を設け、直流電源を前記反応器と円筒電極に接続したものである。

【0005】前記処理装置において、金属製反応器は、金属チタン製であるか、又は該内壁に金属チタンを内貼りしたものであるか、又は該内壁に白金をメッキしたものがよく、また、前記円筒電極は、金属チタンの基材に白金をメッキしたものがよい。反応器内壁と陽極の距離、即ち電極の極間距離は狭いほど電圧が下がるが、浮遊固形物による詰まりの恐れがあるので、3～10ミリ程度が望ましい。このように、本発明は、反応器の内壁を陽極にし、定電流電源を用いて該陽極に常時一定のアノード電流を流すことによってスケールの生成を防止するものである。即ち、高温加圧下で、汚水中の有機性汚濁質を酸化剤を加えて酸化分解する汚水の湿式酸化処理方法において、円筒状の金属製反応器の内壁を陽極とし、該陽極と向かい合うようにメッシュ状の円筒陰極を設けて、陰陽極の間に電解電流が一定となるように直流電圧を印加することにより、スケールを防止するものである。

【0006】

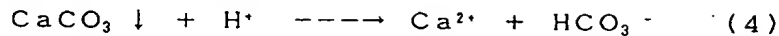
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。定電流電源を用いて反応器の内壁に一定のアノード電流を流すと、下記の水アノード分解反応(1)

度上昇に起因するスケールの生成機構は主に、温度上昇に伴う炭酸カルシウム溶解度の低下によるものと考えられており、析出反応は下記(2)の通りである。

は、下記の重炭酸イオン生成反応(3)

よる炭酸カルシウムの析出が抑制される。さらには、一

且前記内壁に析出した炭酸カルシウムは下記の反応



によって溶解、除去される。また、反応(4)による溶解作用の他に、反応(1)によって発生した酸素ガスによるスケールの剥離作用も有効である。しかしながら、本発明による陰極の表面にはスケールの析出が避けがたい。そこで、陰極表面のスケール析出に伴って陰極表面の電気抵抗が上昇し、一定の電解電流(アノード電流)を維持するために、定電流電源の出力電圧である印加電圧が上昇することになる。

【0008】本発明は、印加電圧が所定の設定値に上昇したら、同一の電解電流において両電極間に逆の電圧を一定時間印加するようにしている。それによって陰極表面に生成したスケールを、前記反応(1)及び反応(4)によって溶解、剥離して除去する。そして、逆電圧印加の所定時間経過後に、正電圧の印加を再開する。電解電流は反応器内壁面積1平方センチメートル当たり、0.1ミリアンペア以上、即ち電解電流密度として1mA/cm²以上であればよいが、好ましくは0.5～5mA/cm²の範囲が望ましい。本発明によって消費する電解エネルギーの大部分は、熱エネルギーに変換し、被処理水の加熱又は温度維持に有効に利用されるので、ランニングコストが嵩むことがない。導電性及び耐食性から、反応器の内壁材料はステンレス鋼の基材に白金メッキをしたもの、又は金属チタン又は金属チタンの基材に白金をメッキしたものが好適である。

【0009】反応器の内部に装着するメッシュ状の円筒電極は金属チタン又は金属チタンの基材に白金をメッキしたもの又はステンレス鋼の基材に白金をメッキしたものが望ましい。亜臨界又は超臨界条件下での水溶液処理

(4)

も本発明の請求範囲内にあることはいうまでもない。次に、本発明を図面を用いて説明する。図1に、本発明の処理装置の全体構成図を示す。図1において、1は円筒状の金属製反応器であり、反応器1と向かい合う形でメッシュ状の円筒電極2が設けられており、反応器1と円筒電極2は定電流電源3と接続されており、酸化処理の間、一定電流が印加されている。そして、4は攪拌機、5は蓋である。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

実施例1

実験に用いた装置は図1に示すものである。用いたオートクレーブの反応容器は円筒状で内容積が300ml、材質がチタンに白金メッキを施したものであった。陰極として備え付けた電極は円筒メッシュ状で、材質がチタンに白金メッキを施したものであった。反応容器と陰極との距離は4ミリであった。被処理水としては、カルシウム硬度が250mg/リットルで、総アルカリ度が200mg/リットルとなるように、水道水に塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウムをそれぞれ添加して用いた。前記被処理水250mlを反応容器に入れて昇温すると同時に、電流150mA(陽極電流密度として2mA/cm²)の定電流電解を開始した。一定の昇温速度で加熱し、200℃を40分保持した。この間の電圧の変化及び電解極性の変換を下記表1に示す。

【0011】

【表1】

時間 (分)	温度 (℃)	電圧 (V)	電解極性
0	20	4.2	正
10	50	4.3	正
20	80	4.6	正
30	110	5.3	正
40	140	5.9	正
50	170	6.3	正
60	200	6.5	正→逆
70	200	4.3	逆
80	200	4.6	逆→正
90	200	4.1	正
100	200	4.3	正

【0012】100分経過後に電解を停止してオートクレーブを冷却した。その後に反応容器と陰極を取り出して表面を観察したが、スケールの付着が全く見られなかった。一方、比較のために、電解をしない点を除いて上記の実験と同じ条件で比較実験を行った。実験後に反応

容器と陰極を取り出して表面を観察したが、両方とも白いスケールが付着していた。

【0013】

【発明の効果】本発明においては、前記したような簡単な方法及び装置で湿式酸化処理における反応器内壁への

スケール生成問題を解決できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理装置の全体構成図。

【符号の説明】

1：反応器、2：円筒メッシュ状陰極、3：定電流電源、4：攪拌機、5：蓋

【図1】

